

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-51417
(P2001-51417A)

(43) 公開日 平成13年2月23日 (2001.2.23)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームト* (参考)
G 0 3 F 7/038	6 0 1	G 0 3 F 7/038	6 0 1 2 H 0 2 5
7/004	5 0 1	7/004	5 0 1
	5 0 3		5 0 3 A
H 0 1 L 21/027		H 0 1 L 21/30	5 0 2 R

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 27 頁)

(21) 出願番号 特願平11-227792

(22) 出願日 平成11年8月11日 (1999.8.11)

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 上西 一也

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内

(74) 代理人 100073874

弁理士 萩野 平 (外4名)

Fターム(参考) 2H025 AA01 AA02 AA03 AB16 AC05
AC06 AD01 BE00 BE07 CB52
CC17

(54) 【発明の名称】 ネガ型レジスト組成物

(57) 【要約】

【課題】 電子線またはX線の使用に対して感度と解像性・レジスト形状の特性を満足する電子線又はX線用ネガ型化学増幅系レジスト組成物を提供する。

【解決手段】 アルカリ可溶性樹脂、感放射線性酸発生剤及び酸により架橋する架橋剤を含有する化学増幅系ネガ型レジスト組成物であり、酸により架橋する架橋剤は、分子内にベンゼン環原子団を3～5個含むフェノール誘導体であり、分子量は1200以下、ヒドロキシメチル基及び／又はアルコキシメチル基を分子内全体で2個以上有し、それを少なくともいずれかのベンゼン環原子団に結合している。

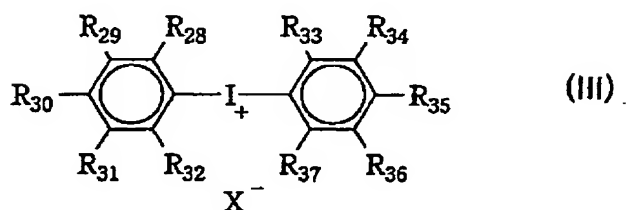
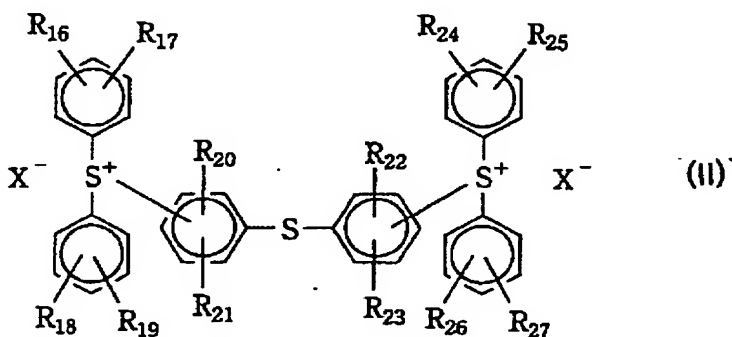
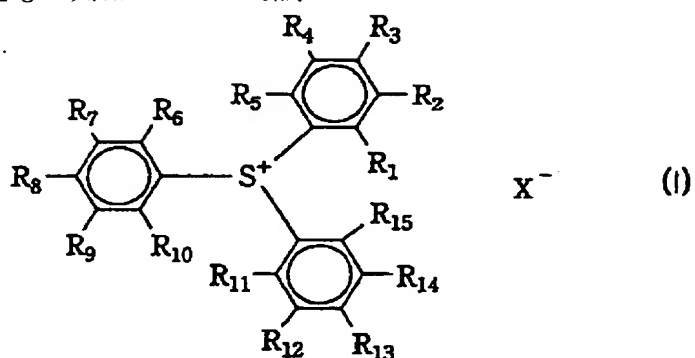
【特許請求の範囲】

【請求項 1】 アルカリ可溶性樹脂、感放射線性酸発生剤及び酸により架橋する架橋剤を含有する化学増幅系ネガ型レジスト組成物において、酸により架橋する架橋剤は、分子内にベンゼン環原子団を 3～5 個含むフェノール誘導体であり、分子量は 1200 以下、ヒドロキシメチル基及び／又はアルコキシメチル基を分子内全体で 2 個以上有し、それを少なくともいずれかのベンゼン環原*

*子団に結合していることを特徴とする電子線用及び／又は X 線用化学増幅系ネガ型レジスト組成物。

【請求項 2】 感放射線性酸発生剤が、下記一般式 (I)～一般式 (III) のうちのいずれかで表される化合物であることを特徴とする請求項 1 に記載の電子線用及び／又は X 線用化学増幅系ネガ型レジスト組成物。

【化 1】



【一般式 (I)～(III)において、 $R_1 \sim R_{37}$ は、水素原子、アルキル基、アルコキシル基、ヒドロキシル基、ハロゲン原子、又は $-S-R_{38}$ で示せる基を表す。 $-S-R_{38}$ 中の R_{38} は、アルキル基又はアリール基を表す。 $R_1 \sim R_{38}$ は、同一であってもよく、異なってもよい。 $R_1 \sim R_{15}$ の場合、その中から選択される二つ以上は互いに直接末端で結合しあい、あるいは酸素、イオウ及び窒素から選ばれる元素を介して結合しあって環構造を形成していてもよい。 $R_{16} \sim R_{27}$ の場合も、同じように環構造を形成していてもよい。 $R_{28} \sim R_{37}$ の場合も、同じように環構造を形成していてもよい。 X^- は酸のアニオンである。アニオンを形成している酸は、ベンゼン

スルホン酸、ナフタレンスルホン酸、又はアントラセンスルホン酸の中から選択される酸である。それらの酸にはフッ素原子が置換している。又はその酸は、アルキル基、アルコキシル基、アシル基、アシロキシル基、スルホニル基、スルホニルオキシ基、スルホニルアミノ基、アリール基、アラールキル基、アルコキシカルボニル基からなる群から選択された少なくとも 1 種の有機基を有し、しかも、その有機基は少なくとも 1 個のフッ素原子を更に置換している。】

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、超 L S I や高容量

マイクロチップの製造などの超マイクロリソグラフィプロセスやその他のフォトファブリケーションプロセスに好適に用いられるネガ型レジスト組成物に関するものである。さらに詳しくは、エキシマレーザー光を含む、X線、電子線等を使用して高精細化したパターン形成しうるネガ型フォトレジスト組成物に関するものであり、特に電子線等の高エネルギー線を用いる半導体素子の微細加工に好適に用いることのできるネガ型レジスト組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】集積回路はその集積度を益々高めており、超LSIなどの半導体基板の製造に於いてはハーブミクロン以下の線幅から成る超微細パターンの加工が必要とされるようになってきた。その必要性を満たすためにフォトリソグラフィに用いられる露光装置の使用波長は益々短波化し、今では、遠紫外光やエキシマレーザー光(XeCl、KrF、ArFなど)が検討されるまでになってきている。更に、電子線あるいはX線により更に微細なパターン形成が検討されるに至っている。

【0003】特に電子線あるいはX線は次世代もしくは次々世代のパターン形成技術として位置付けられ、高感度、高解像かつ矩形なプロファイル形状を達成し得るネガ型レジストの開発が望まれている。電子線リソグラフィは、加速された電子線がレジスト材料を構成する原子と衝突散乱を起こす過程でエネルギーを放出し、レジスト材料を感光させるものである。高加速化した電子線を用いることで直進性が増大し、電子散乱の影響が少なくなり高解像で矩形な形状のパターン形成が可能となるが、一方では電子線の透過性が高くなり、感度が低下してしまう。この様に、電子線リソグラフィにおいては、感度と解像性・レジスト形状がトレードオフの関係にあり、これを如何に両立し得るかが課題であった。

【0004】従来より、化学増幅型ネガレジストについては種々の酸発生剤が提案されてきた。特公平8-3635号公報には有機ハロゲン化合物が、特開平2-150848、特開平6-199770にヨードニウム塩、スルホニウム塩が、特開平2-52348、特開平4-367864、特開平4-367865にCl、Brを含有する酸発生剤が、特開平4-210960、特開平4-217249にジアゾスルホン、ジアゾスルホン化合物、特開平4-226454にトリアジン化合物、

特開平3-87746、特開平4-291259、特開平6-236024、US-5344742にスルホネート化合物がそれぞれ開示されているが、これらの酸発生剤では電子線照射下での感度と解像性・レジスト形状のトレードオフを克服できるものではなかった。また、架橋剤についても従来よりメチロールメラミン、レゾール樹脂、エポキシ化されたノボラック樹脂、尿素樹脂等が用いられてきているが、これらの架橋剤は、熱に対して不安定であり、レジスト液とした時の保存安定性に問題があり、更に電子線照射下での高感度と高解像性及び矩形なレジスト形状の要求特性を満足できるものではなかった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】従って本発明の目的は、電子線を使用するマイクロファブリケーション本来の性能向上技術の課題を解決することであり、電子線またはX線の使用に対して感度と解像性・レジスト形状の特性を満足する電子線又はX線用ネガ型化学増幅系レジスト組成物の開発である。

【0006】

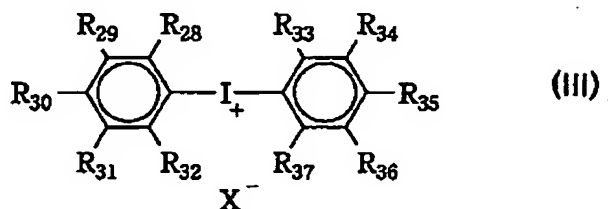
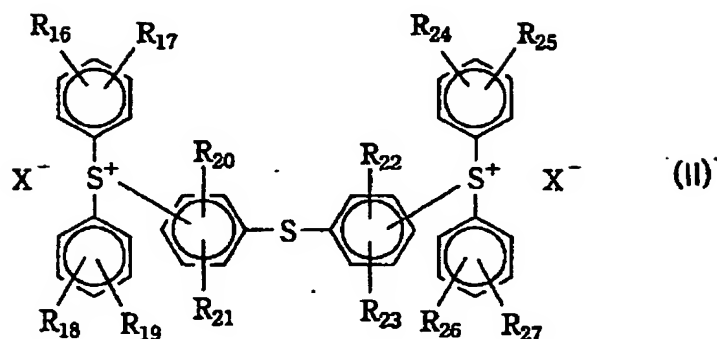
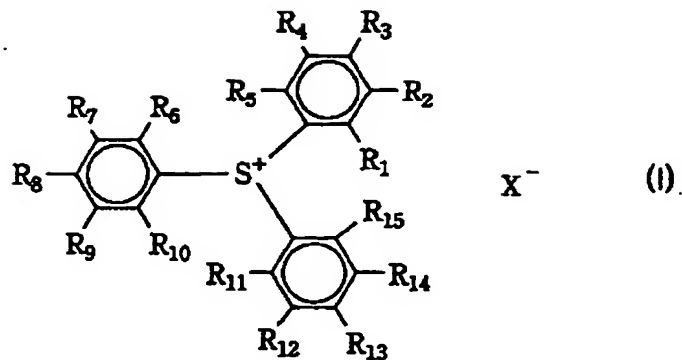
【課題を解決するための手段】本発明者等は、鋭意検討した結果、ネガ型化学増幅系において、本発明の上記の諸目的が、感光性組成物のタイプに依存し、特定の光酸発生剤及び／又は特定の架橋剤を用いることによって達成されることを知り、本発明に至った。即ち、本発明は下記構成によって達成される。

(1) アルカリ可溶性樹脂、感放射線性酸発生剤及び酸により架橋する架橋剤を含有する化学増幅系ネガ型レジスト組成物において、酸により架橋する架橋剤は、分子内にベンゼン環原子団を3～5個含むフェノール誘導体であり、分子量は1200以下、ヒドロキシメチル基及び／又はアルコキシメチル基を分子内全体で2個以上有し、それを少なくともいずれかのベンゼン環原子団に結合していることを特徴とする電子線用及び／又はX線用化学増幅系ネガ型レジスト組成物。

(2) 感放射線性酸発生剤が、下記一般式(I)～一般式(III)の内のいずれかで表される化合物であることを特徴とする請求項1に記載の電子線用及び／又はX線用化学増幅系ネガ型レジスト組成物。

【0007】

【化2】



【0008】〔一般式 (I) ~ (III) において、 $R_1 \sim R_{37}$ は、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、又は $-S-R_{38}$ で示せる基を表す。 $-S-R_{38}$ 中の R_{38} は、アルキル基又はアリール基を表す。 $R_1 \sim R_{38}$ は、同一であってもよく、異なっているてもよい。 $R_1 \sim R_{15}$ の場合、その中から選択される2つ以上は互いに直接末端で結合しあい、あるいは酸素、イオウ及び窒素から選ばれる元素を介して結合しあって環構造を形成していてもよい。 $R_{16} \sim R_{27}$ の場合も、同じように環構造を形成していてもよい。 $R_{28} \sim R_{37}$ の場合も、同じように環構造を形成していてもよい。 X^- は酸のアニオンである。アニオンを形成している酸は、ベンゼンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、又はアントラセンスルホン酸の中から選択される酸である。それらの酸にはフッ素原子が置換している。又はその酸は、アルキル基、アルコキシ基、アシル基、アシロキシ基、スルホニル基、スルホニルオキシ基、スルホニルアミノ基、アリール基、アラルキル基、アルコキシカルボニル基、からなる群から選択された少なくとも1種の有機基を有し、しかも、その有機基は少なくとも1個

のフッ素原子を更に置換している。〕

(3) アルキル基、アルコキシ基が、直鎖状、分岐状又は環状基のいずれかである上記 (2) に記載の電子線用及び／又はX線用化学増幅系ネガ型レジスト組成物。本発明のネガ型レジスト組成物の態様としては下記①及び②が挙げられる。

① アルカリ可溶性樹脂、感放射線性酸発生剤、架橋剤を含有するネガ型レジストであって、その架橋剤は、分子内にベンゼン環原子団を3~5個含むフェノール誘導体であり、分子量は1200以下、ヒドロキシメチル基及び／又はアルコキシメチル基を分子内全体で2個以上有し、それを少なくともいづれかのベンゼン環原子団に結合しているもので、酸によって架橋する架橋剤である。

② アルカリ可溶性樹脂、一般式 (I) ~ 一般式 (III) で示される感放射線性酸発生剤、架橋剤を含有するネガ型レジストであって、その架橋剤は、分子内にベンゼン環原子団を3~5個含むフェノール誘導体であり、分子量は1200以下、ヒドロキシメチル基及び／又はアルコキシメチル基を分子内全体で2個以上有し、それを少

なくともいずれかのベンゼン環原子団に結合しているもので、酸によって架橋する架橋剤である。

本発明においては、上記①及び②の態様のうち、本発明の効果がより一層良好になる点で②の態様が好ましい。

【0009】

【発明の実施の形態】以下、本発明に使用する化合物について説明する。

(1) 本発明で使用されるアルカリ可溶性樹脂

本発明では、感放射線性酸発生剤などとともにアルカリ可溶性樹脂を用いる。感放射線性酸発生剤などとともに用いるアルカリ可溶性樹脂は、水不溶でアルカリ水溶液に可溶な樹脂である。感放射線性酸発生剤などとともに用いられるアルカリ可溶性樹脂としては、例えばノボラック樹脂、水素化ノボラック樹脂、アセトン-ピロガロール樹脂、ポリ-*o*-ヒドロキシスチレン、ポリ-*m*-ヒドロキシスチレン、ポリ-*p*-ヒドロキシスチレン、水素化ポリヒドロキシスチレン、ハロゲンもしくはアルキル置換ポリヒドロキシスチレン、ヒドロキシスチレン-*N*-置換マレイミド共重合体、*o*/*p*-及び*m*/*p*-ヒドロキシスチレン共重合体、ポリヒドロキシスチレンの水酸基に対する一部*O*-アルキル化物（例えば、5～30モル%の*O*-メチル化物、*O*-(1-メトキシ)エチル化物、*O*-(1-エトキシ)エチル化物、*O*-2-テトラヒドロピラニル化物、*O*-(*t*-ブトキシカルボニル)メチル化物等)もしくは*O*-アシル化物（例えば、5～30モル%の*o*-アセチル化物、*O*-(*t*-ブトキシ)カルボニル化物等)、スチレン-無水マレイン酸共重合体、スチレン-ヒドロキシスチレン共重合体、 α -メチルスチレン-ヒドロキシスチレン共重合体、カルボキシル基含有メタクリル系樹脂及びその誘導体を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。上記のアルカリ可溶性樹脂の中でも、特に好ましいアルカリ可溶性樹脂はノボラック樹脂及びポリ-*o*-ヒドロキシスチレン、ポリ-*m*-ヒドロキシスチレン、ポリ-*p*-ヒドロキシスチレン及びこれらの共重合体、アルキル置換ポリヒドロキシスチレン、ポリヒドロキシスチレンの一部*O*-アルキル化、もしくは*O*-アシル化物、スチレン-ヒドロキシスチレン共重合体、 α -メチルスチレン-ヒドロキシスチレン共重合体である。

【0010】上記のノボラック樹脂は、所定のモノマーを主成分として、酸性触媒の存在下、アルデヒド類と付加縮合させることにより得られる。所定のモノマーとしては、フェノール、*m*-クレゾール、*p*-クレゾール、*o*-クレゾール等のクレゾール類、2,5-キシレノール、3,5-キシレノール、3,4-キシレノール、2,3-キシレノール等のキシレノール類、*m*-エチルフェノール、*p*-エチルフェノール、*o*-エチルフェノール、*p*-*t*-ブチルフェノール、*p*-オクチルフェノール、2,3,5-トリメチルフェノール等のアルキルフェノール類、*p*-メトキシフェノール、*m*-メトキシ

フェノール、3,5-ジメトキシフェノール、2-メトキシ-4-メチルフェノール、*m*-エトキシフェノール、*p*-エトキシフェノール、*m*-プロポキシフェノール、*p*-プロポキシフェノール、*m*-ブトキシフェノール、*p*-ブトキシフェノール等のアルコキシフェノール類、2-メチル-4-イソプロピルフェノール等のビスアルキルフェノール類、*m*-クロロフェノール、*p*-クロロフェノール、*o*-クロロフェノール、ジヒドロキシビフェニル、ビスフェノールA、フェニルフェノール、レゾルシノール、ナフトール等のヒドロキシ芳香化合物を単独もしくは2種類以上混合して使用することができるが、これらに限定されるものではない。

【0011】アルデヒド類としては、例えばホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ベンズアルデヒド、フェニルアセトアルデヒド、 α -フェニルプロピルアルデヒド、 β -フェニルプロピルアルデヒド、*o*-ヒドロキシベンズアルデヒド、*m*-ヒドロキシベンズアルデヒド、*p*-ヒドロキシベンズアルデヒド、*o*-クロロベンズアルデヒド、*m*-クロロベンズアルデヒド、*p*-クロロベンズアルデヒド、*o*-ニトロベンズアルデヒド、*m*-ニトロベンズアルデヒド、*p*-ニトロベンズアルデヒド、*o*-メチルベンズアルデヒド、*m*-メチルベンズアルデヒド、*p*-メチルベンズアルデヒド、*p*-エチルベンズアルデヒド、*p*-*n*-ブチルベンズアルデヒド、フルフラール、クロロアセトアルデヒド及びこれらのアセタール体、例えばクロロアセトアルデヒドジエチルアセタール等を使用することができるが、これらの中で、ホルムアルデヒドを使用するのが好ましい。これらのアルデヒド類は、単独もしくは2種類以上組み合わせて用いられる。酸性触媒としては塩酸、硫酸、ギ酸、酢酸、シュウ酸等を使用することができる。

【0012】こうして得られたノボラック樹脂の重量平均分子量は、1,000～30,000の範囲であることが好ましい。1,000未満では露光部の現像後の膜減りが大きく、30,000を越えると現像速度が小さくなってしまふ。特に好適なのは2,000～20,000の範囲である。また、ノボラック樹脂以外の前記ポリヒドロキシスチレン、及びその誘導体、共重合体の重量平均分子量は、2000以上、好ましくは2000～30000、より好ましくは2000～20000である。ここで、重量平均分子量はゲルパーミエーションクロマトグラフィーのポリスチレン換算値をもって定義される。アルカリ可溶性樹脂のアルカリ溶解速度は、0.261Nテトラメチルアンモニウムハイドロオキシaid (TMAH)で測定(23℃)して20Å/秒以上のものが好ましい。特に好ましくは200Å/秒以上のものである。本発明におけるこれらのアルカリ可溶性樹脂は、単独で用いてもよく、2種類以上混合して使用してもよい。アルカリ可溶性樹脂の使用量は、レジスト組成

物の全重量（溶媒を除く）を基準として、通常 30～90 重量%、好ましくは 50～80 重量%である。

【0013】(2) 感放射線性酸発生剤（以下、光酸発生剤ともいう）

アルカリ可溶性樹脂とともに感放射線性酸発生剤を用いる。アルカリ可溶性樹脂とともに用いられる感放射線性酸発生剤は、前記一般式 (I) ～一般式 (III) で示される。一般式 (I) ～一般式 (III) 中の $R_1 \sim R_{37}$ は、アルキル基、アルコキシ基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、または、 $-S-R_{38}$ で示すことができる基である。 $R_1 \sim R_{37}$ が表すアルキル基は、直鎖状でもよく、分岐状でもよく、環状でもよい。直鎖状又は分岐状アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基など、例えば炭素数 1～4 個のアルキル基を挙げることができる。環状アルキル基としては、例えばシクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基など炭素数 3～8 個のアルキル基を挙げることができる。 $R_1 \sim R_{37}$ が表すアルコキシ基は、直鎖状でもよく、分岐状でもよく、環状アルコキシ基でもよい。直鎖状又は分岐状アルコキシ基としては、例えば炭素数 1～8 個のもの例えばメトキシ基、エトキシ基、ヒドロキシエトキシ基、プロポキシ基、*n*-ブトキシ基、イソブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*t*-ブトキシ基、オクチルオキシ基などを挙げることができる。環状アルコキシ基としては、例えば、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基が挙げられる。

【0014】環状アルコキシ基としては、例えば、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基が挙げられる。 $R_1 \sim R_{37}$ が表すハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子を挙げることができる。 $R_1 \sim R_{37}$ が表す $-S-R_{38}$ 中の R_{38} は、アルキル基、又はアリール基である。 R_{38} が表すアルキル基の範囲としては、例えば $R_1 \sim R_{37}$ が表すアルキル基として既に列挙したアルキル基中のいずれをも挙げることができる。 R_{38} が表すアリール基は、フェニル基、トリル基、メトキシフェニル基、ナフチル基など、炭素数 6～14 個のアリール基を挙げることができる。 $R_1 \sim R_{38}$ が表すアルキル基以下、アリール基までは、いずれも基の一部に更に置換基を結合して炭素数を増やしていてもよく、置換基を有していなくてもよい。更に結合していてもよい置換基としては、好ましくは、炭素数 1～4 個のアルコキシ基、炭素数 6～10 個のアリール基、炭素数 2～6 個のアルケニル基を挙げることができ、シアノ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、ニトロ基等も挙げることができる。その他、ハロゲン原子でもよい。たとえば、フッ素原子、塩素原子、ヨウ素原子を挙げることができる。

【0015】一般式 (I) 中の $R_1 \sim R_{15}$ で示す基は、そのうちの 2 つ以上が結合し、環を形成していてもよ

い。環は、 $R_1 \sim R_{15}$ で示す基の末端が直接結合して形成してもよい。炭素、酸素、イオウ、及び窒素から選択される 1 種又は 2 種以上の元素を介して間接的に結びあい、環を形成していてもよい。 $R_1 \sim R_{15}$ のうちの 2 つ以上が結合して形成する環構造としては、フラン環、ジヒドロフラン環、ピラン環、トリヒドロピラン環、チオフェン環、ピロール環などに見られる環構造と同一の構造を挙げることができる。一般式 (I) 中の $R_{16} \sim R_{27}$ についても同様のことを言うことができる。2 つ以上が直接又は間接に結合し、環を形成していてもよい。一般式 (III) 中の $R_{28} \sim R_{37}$ についても同様である。一般式 (I) ～ (III) は X^- を有する。一般式 (I) ～ (III) が有する X^- は、酸のアニオンである。アニオンを形成している酸は、ベンゼンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、又はアントラセンスルホン酸の中から選択される酸である。酸には 1 以上のフッ素原子が置換している。又はその酸は、そのフッ素原子とともにあるいはフッ素原子に代え、アルキル基、アルコキシ基、アシル基、アシロキシ基、スルホニル基、スルホニルオキシ基、スルホニルアミノ基、アリール基、アラールキル基、アルコキシカルボニル基、からなる群から選択された少なくとも 1 種の有機基を有し、しかも、その有機基は少なくとも 1 個のフッ素原子を更に置換している。また、上記のベンゼンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、又はアントラセンスルホン酸は、フッ素以外のハロゲン原子、水酸基、ニトロ基等で置換されていてもよい。

【0016】 X^- のアニオンを形成するベンゼンスルホン酸などに結合するアルキル基は、例えば炭素数 1～12 のアルキル基である。アルキル基は、直鎖状でもよく、分岐状でもよく、環状でもよい。少なくとも 1 個のフッ素原子、好ましくは 25 個以下のフッ素原子が置換している。具体的にはトリフロロメチル基、ペンタフロロエチル基、2, 2, 2-トリフロロエチル基、ヘptaフロロプロピル基、ヘptaフロロイソプロピル基、パーフロロブチル基、パーフロロオクチル基、パーフロロデシル基、パーフロロシクロヘキシル基等を挙げることができる。なかでも、全てフッ素で置換された炭素数 1～4 のパーフロロアルキル基が好ましい。アルキル基とともにあるいは単独で上記のベンゼンスルホン酸などに結合するアルコキシ基は、炭素数が 1～12 のアルコキシ基である。アルコキシ基は、直鎖状でもよく、分岐状でもよく、環状でもよい。少なくとも 1 個のフッ素原子、好ましくは 25 個以下のフッ素原子が置換している。具体的にはトリフロロメトキシ基、ペンタフロロエトキシ基、ヘptaフロロイソプロピルオキシ基、パーフロロブトキシ基、パーフロロオクチルオキシ基、パーフロロデシルオキシ基、パーフロロシクロヘキシルオキシ基等を挙げることができる。なかでも、全てフッ素で置換された炭素数 1～4 のパーフロロアルコキシ基が好

ましい。アルキル基とともにあるいは単独で上記のベンゼンスルホン酸などに結合するアシル基は、炭素数 2～12、1～23 個のフッ素原子で置換されているものが好ましい。具体的にはトリフロロアセチル基、フロロアセチル基、ペンタフロロプロピオニル基、ペンタフロロベンゾイル基等を挙げることができる。

【0017】アルキル基とともにあるいは単独で上記のベンゼンスルホン酸などに結合するアシロキシ基は、炭素数が 2～12、1～23 個のフッ素原子で置換されているものが好ましい。具体的にはトリフロロアセトキシ基、フロロアセトキシ基、ペンタフロロプロピオニルオキシ基、ペンタフロロベンゾイルオキシ基等を挙げることができる。アルキル基とともにあるいは単独で上記のベンゼンスルホン酸などに結合するスルホニル基としては、炭素数が 1～12、1～25 個のフッ素原子で置換されているものが好ましい。具体的にはトリフロロメタンスルホニル基、ペンタフロロエタンスルホニル基、パーフロロブタンスルホニル基、パーフロロオクタンスルホニル基、ペンタフロロベンゼンスルホニル基、4-トリフロロメチルベンゼンスルホニル基等を挙げることができる。アルキル基とともにあるいは単独で上記のベンゼンスルホン酸などに結合する上記スルホニルオキシ基としては、炭素数が 1～12、1～25 個のフッ素原子で置換されているものが好ましい。具体的にはトリフロロメタンスルホニルオキシ、パーフロロブタンスルホニルオキシ基、4-トリフロロメチルベンゼンスルホニルオキシ基等を挙げることができる。アルキル基とともにあるいは単独で上記のベンゼンスルホン酸などに結合する上記スルホニルアミノ基としては、炭素数が 1～12 であって、1～25 個のフッ素原子で置換されているものが好ましい。具体的にはトリフロロメタンスルホニルアミノ基、パーフロロブタンスルホニルアミノ基、パーフロロオクタンスルホニルアミノ基、ペンタフロロベンゼンスルホニルアミノ基等を挙げることができる。

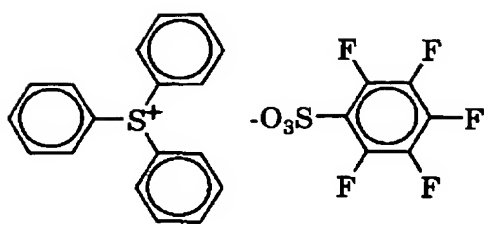
【0018】アルキル基とともにあるいは単独で上記のベンゼンスルホン酸などに結合する上記アリール基とし

ては、炭素数が 6～14、1～9 個のフッ素原子で置換されているものが好ましい。具体的にはペンタフロロフェニル基、4-トリフロロメチルフェニル基、ヘptaフロロナフチル基、ノナフロロアントラニル基、4-フロロフェニル基、2,4-ジフロロフェニル基等を挙げることができる。アルキル基とともにあるいは単独で上記のベンゼンスルホン酸などに結合する上記アラルキル基としては、炭素数が 7～10、1～15 個のフッ素原子で置換されているものが好ましい。具体的にはペンタフロロフェニルメチル基、ペンタフロロフェニルエチル基、パーフロロベンジル基、パーフロロフェネチル基等を挙げることができる。アルキル基とともにあるいは単独で上記のベンゼンスルホン酸などに結合する上記アルコキシカルボニル基としては、炭素数が 2～13、1～25 個のフッ素原子で置換されているものが好ましい。具体的にはトリフロロメトキシカルボニル基、ペンタフロロエトキシカルボニル基、ペンタフロロフェノキシカルボニル基、パーフロロブトキシカルボニル基、パーフロロオクチルオキシカルボニル基等を挙げることができる。

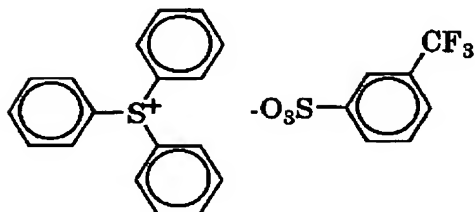
【0019】このようなアニオンの中で、最も好ましい X⁻はフッ素置換ベンゼンスルホン酸アニオンであり、中でもペンタフルオロベンゼンスルホン酸アニオンが特に好ましい。また、上記含フッ素置換基を有するベンゼンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、又はアントラセンスルホン酸は、さらに直鎖状、分岐状あるいは環状アルコキシ基、アシル基、アシロキシ基、スルホニル基、スルホニルオキシ基、スルホニルアミノ基、アリール基、アラルキル基、アルコキシカルボニル基（これらの炭素数範囲は前記のものと同様）、ハロゲン（フッ素を除く）、水酸基、ニトロ基等で置換されてもよい。以下に、これらの一般式 (I)～(III) で表される化合物の具体例を示すが、これに限定されるものではない。

【0020】

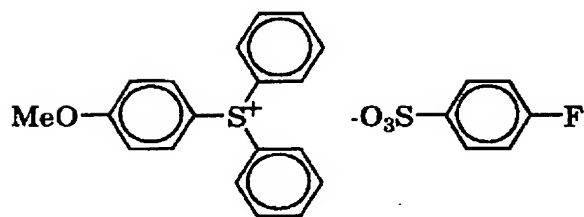
【化 3】



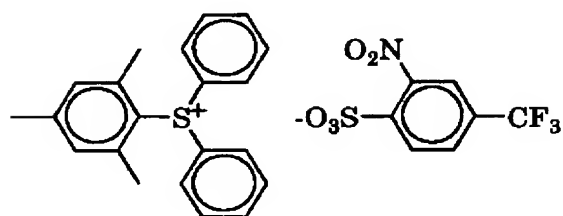
(I-1)



(I-2)



(I-3)



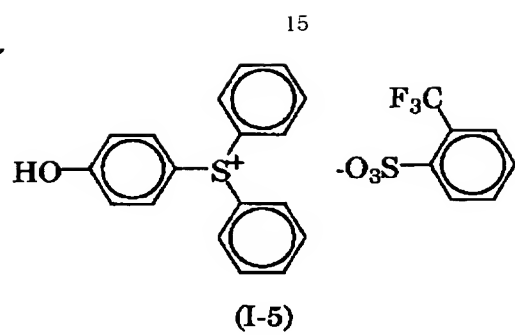
(I-4)

【0021】

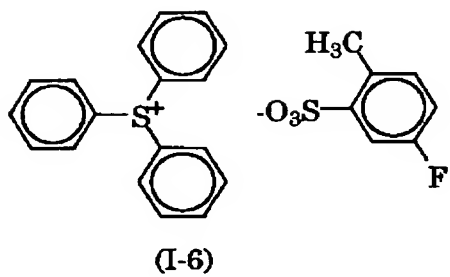
【化4】

【0022】

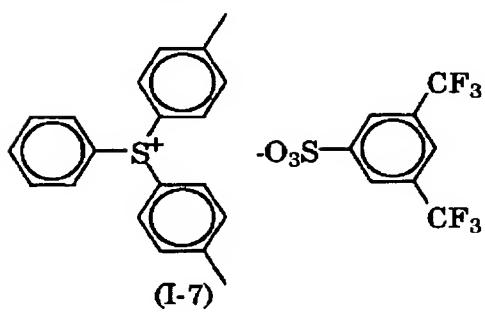
【化5】



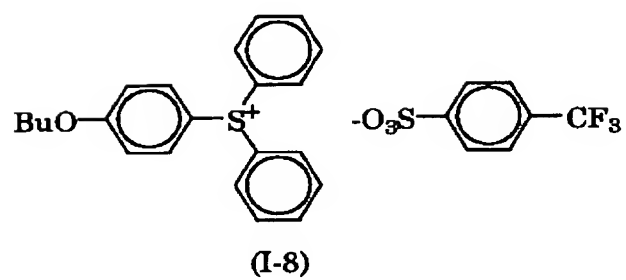
10



20

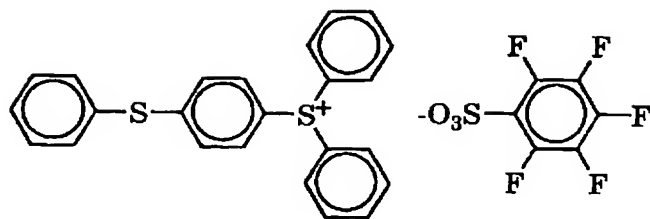


30

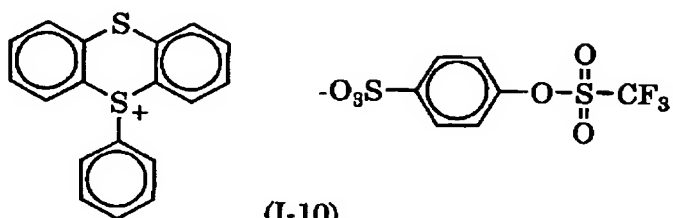


17

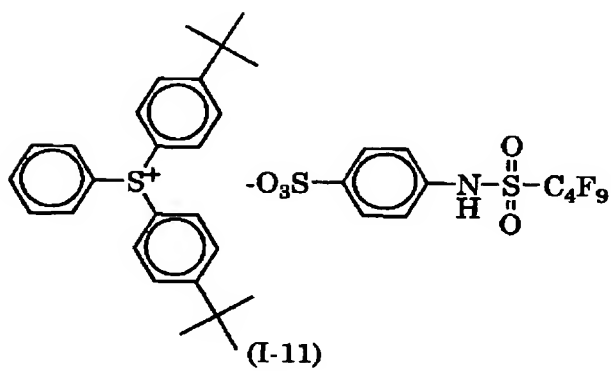
18



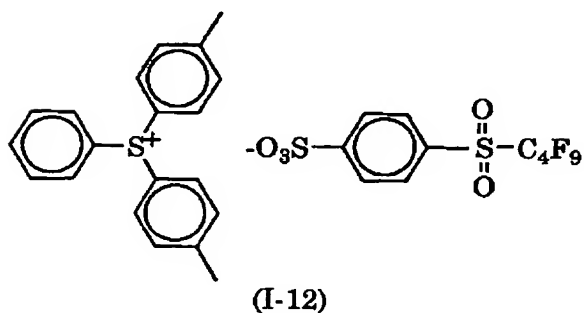
(I-9)



(I-10)



(I-11)



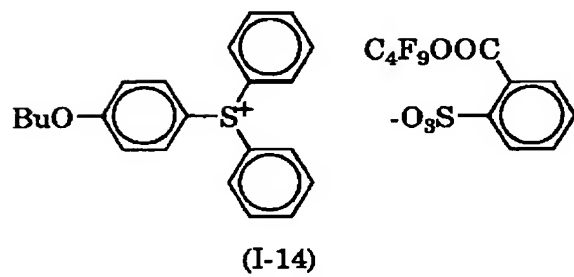
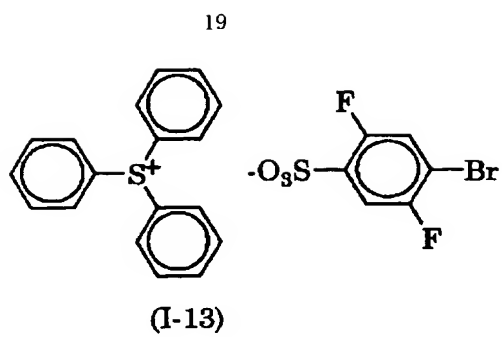
(I-12)

【0023】

【化6】

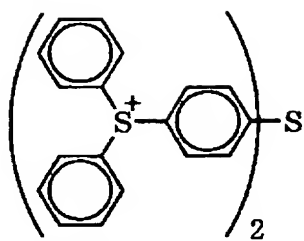
【0024】

【化7】

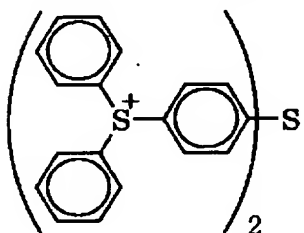
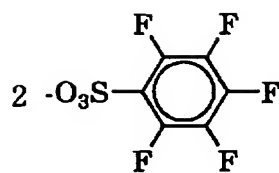


21

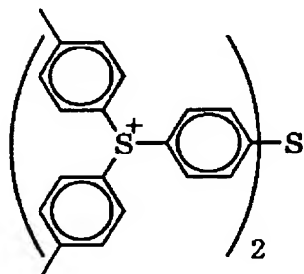
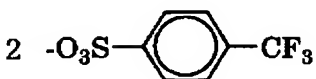
22



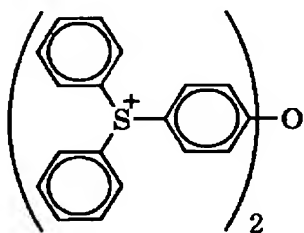
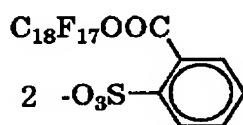
(II-1)



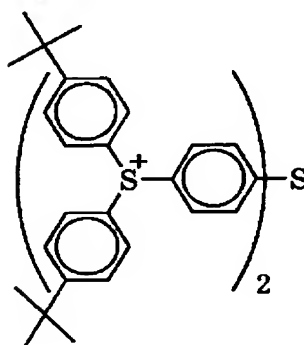
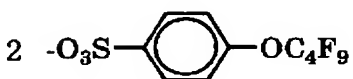
(II-2)



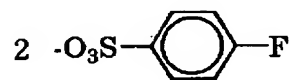
(II-3)



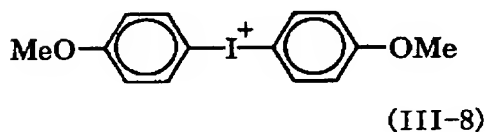
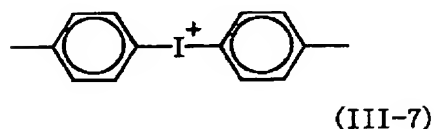
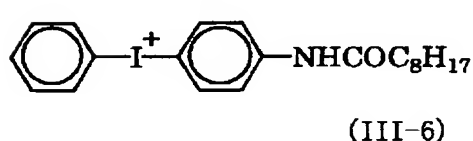
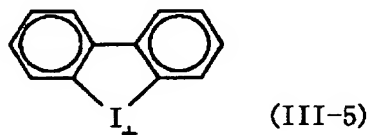
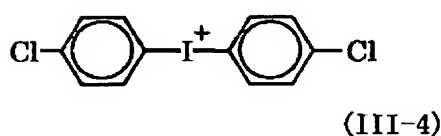
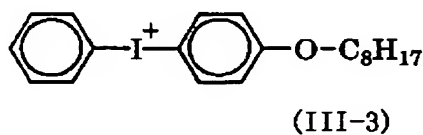
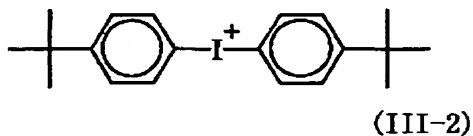
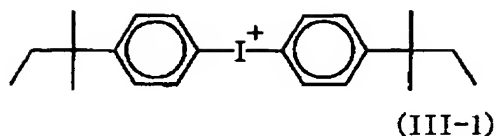
(II-4)



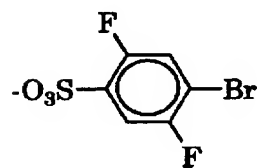
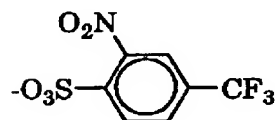
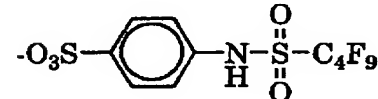
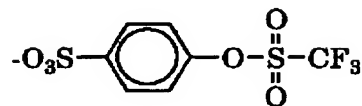
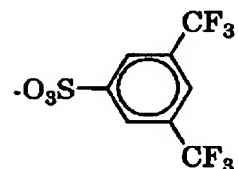
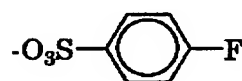
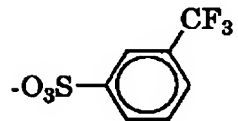
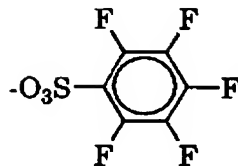
(II-5)



23



24



【0026】一般式(I)、一般式(II)の化合物は、
次のような方法で合成できる。例えば、アリールマグネ
シウムブロミドなどのアリールグリニャール試薬とフェ
ニルスルホキシドとを反応させ、得られたトリアリール
スルホニウムハライドを対応するスルホン酸と塩交換す
る。別の方法もある。例えば、フェニルスルホキシドと
対応する芳香族化合物をメタンスルホン酸/五酸化二リ
ンあるいは塩化アルミなどの酸触媒を用いて縮合、塩交
換する方法がある。また、ジアリールヨードニウム塩と
ジアリールスルフィドを酢酸銅などの触媒を用いて縮
合、塩交換する方法などによって合成できる。上記のい

40 ずれの方法でも、フェニルスルホキシドは、置換基をベ
ンゼン環に置換させていてもよく、そのような置換基が
なくてもよい。一般式(III)の化合物は過ヨウ素酸塩を
用いて芳香族化合物を反応させることにより合成可能で
ある。本発明で使用する光酸発生剤の含有量は、全ネガ
型レジスト組成物の固形分に対し、0.1~20重量%
が適当であり、好ましくは0.5~10重量%、更に好
ましくは1~7重量%である。感放射線性酸発生剤とし
て、例えば一般式(I)~一般式(III)の内のい
45 づれかで表されるような化合物を含む場合、その含有量
は、全ネガ型レジスト組成物の固形分に対し、0.1~

20重量%が適当であり、好ましくは0.5～10重量%、更に好ましくは1～7重量%である。

【0027】(他の光酸発生剤)本発明においては、上記一般式(I)～一般式(III)で表わされる化合物以外に、あるいはこれらと共に、放射線の照射により分解して酸を発生する他の化合物を用いることができる。一般式(I)～一般式(III)で表わされる化合物とともに放射線の照射により分解して酸を発生する他の化合物を用いる場合、放射線の照射により分解して酸を発生する他の化合物の比率は、モル比で100/0～20/80、好ましくは90/10～40/60、更に好ましくは80/20～50/50である。そのような他の光酸発生剤としては、光カチオン重合の光開始剤、光ラジカル重合の光開始剤、色素類の光消色剤、光変色剤、あるいはマイクロレジスト等に使用されている公知の光により酸を発生する化合物及びそれらの混合物を適宜に選択して使用することができる。たとえばジアソニウム塩、ホスホニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、セレノニウム塩、アルソニウム塩等のオニウム塩、有機ハロゲン化合物、有機金属/有機ハロゲン化物、 α -ニトロベンジル型保護基を有する光酸発生剤、イミノスルフォネート等に代表される光分解してスルホン酸を発生する化合物、ジスルホン化合物を挙げることができる。

【0028】また、これらの光により酸を発生する基、あるいは化合物をポリマーの主鎖または側鎖に導入した化合物、たとえば、特開昭63-26653号、特開昭55-164824号、特開昭62-69263号、特

開昭63-146038号、特開昭63-163452号、特開昭62-153853号、特開昭63-146029号等に記載の化合物を用いることができる。さらに米国特許第3,779,778号、欧州特許第126,712号等に記載の光により酸を発生する化合物も使用することができる。

【0029】(3)本発明で使用される架橋剤

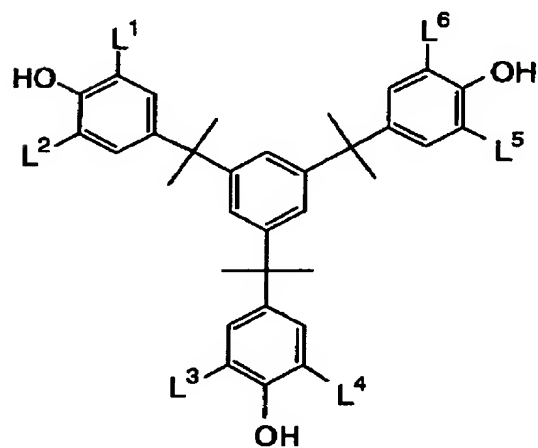
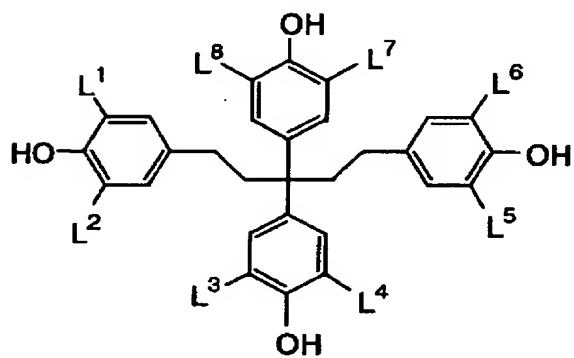
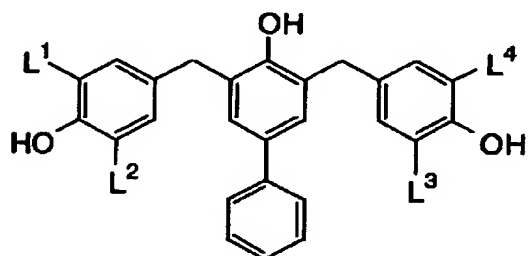
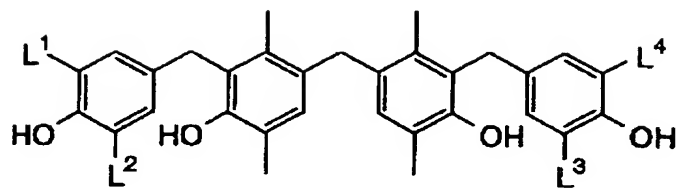
本発明のネガ型レジスト組成物では、光酸発生剤とともに、酸により架橋する化合物(以下、適宜、酸架橋剤又は単に架橋剤と称する)を使用する。架橋剤は、フェノール誘導体を使用することができる。例えば、分子量が1200以下、分子内にベンゼン環を3～5個含み、さらにヒドロキシメチル基またはアルコキシメチル基を合わせて2個以上有し、そのヒドロキシメチル基、アルコキシメチル基をその内の少なくともいずれかのベンゼン環に集中させ、あるいは振り分けて結合してなるフェノール誘導体を挙げることができる。ベンゼン環に結合するアルコキシメチル基としては、炭素数6個以下のものが好ましい。具体的にはメトキシメチル基、エトキシメチル基、*n*-プロポキシメチル基、*i*-プロポキシメチル基、*n*-ブトキシメチル基、*i*-ブトキシメチル基、*sec*-ブトキシメチル基、*t*-ブトキシメチル基が好ましい。さらに、2-メトキシエトキシ基及び、2-メトキシ-1-プロピル基の様に、アルコキシ置換されたアルコキシ基も好ましい。これらのフェノール誘導体の内、特に好ましいものを以下に挙げる。

【0030】

【化9】

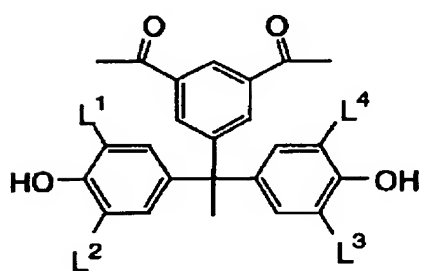
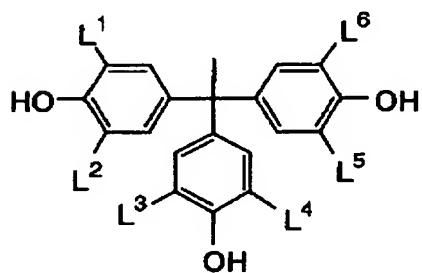
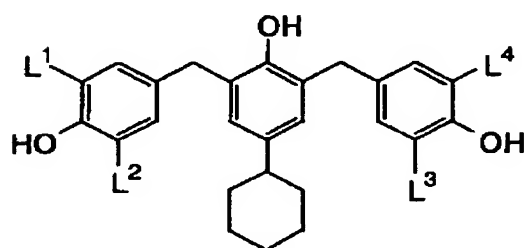
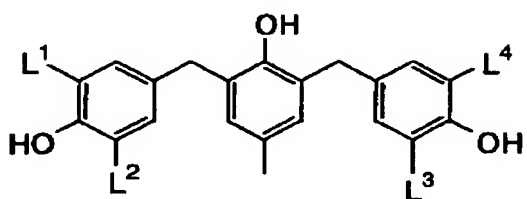
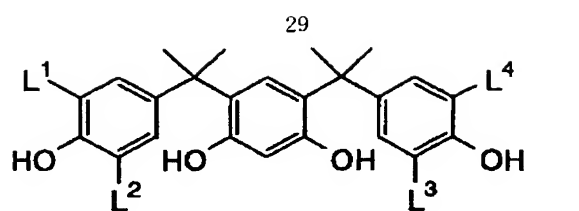
27

28

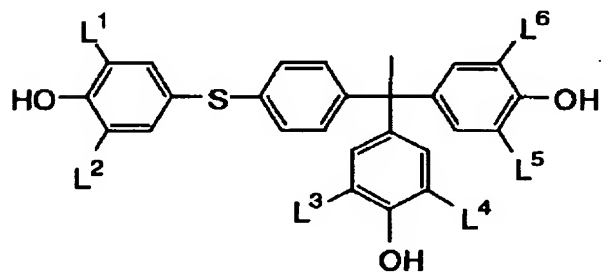
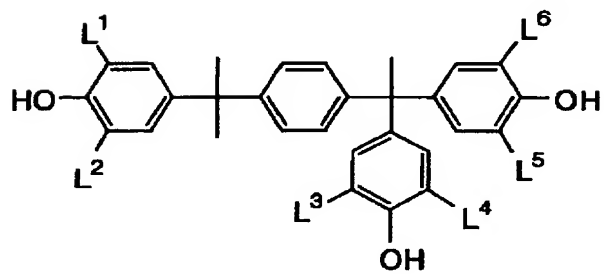
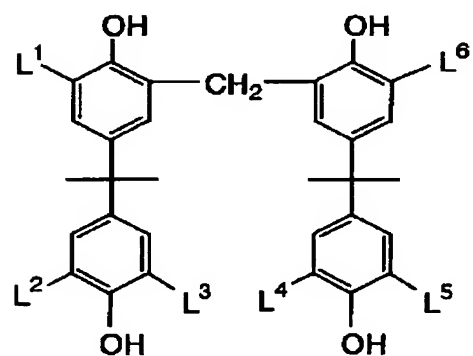
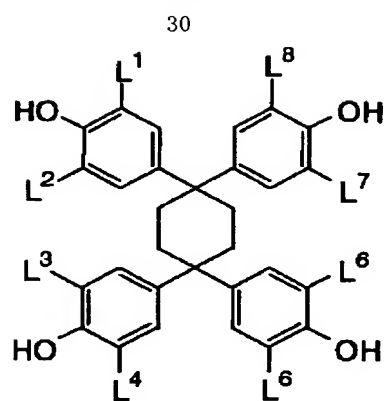


【0031】

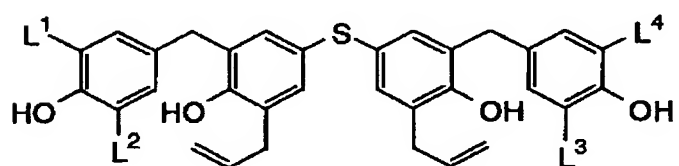
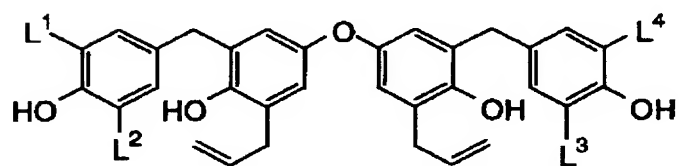
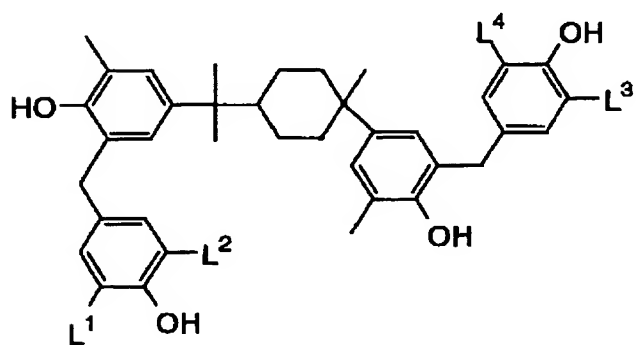
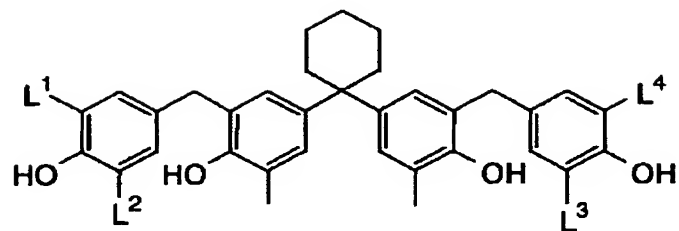
【化10】



【0032】
【化11】

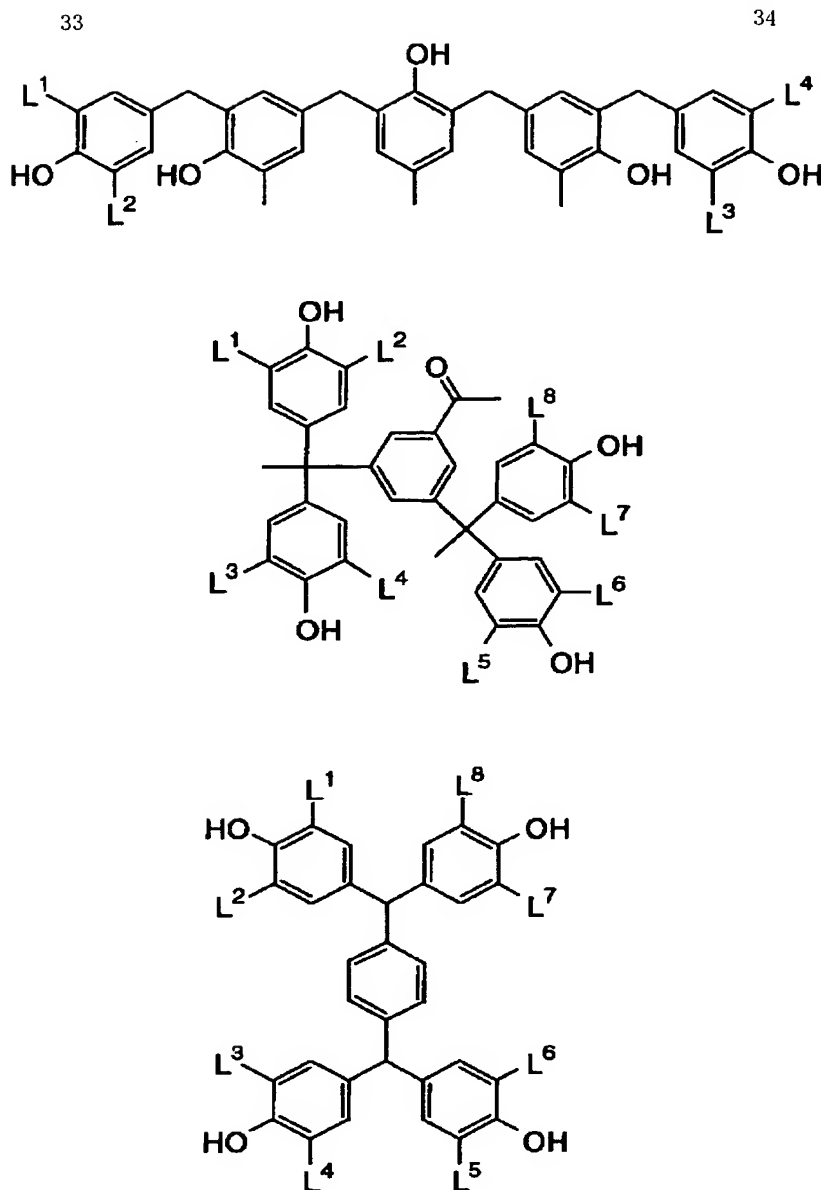


40 【0033】
【化12】



【0034】

【化13】



【0035】（式中、 $L^1 \sim L^8$ は、同じであっても異なってもよく、ヒドロキシメチル基、メトキシメチル基又はエトキシメチル基を示す。）

ヒドロキシメチル基を有するフェノール誘導体は、対応するヒドロキシメチル基を有さないフェノール化合物

（上記式において $L^1 \sim L^8$ が水素原子である化合物）とホルムアルデヒドを塩基触媒下で反応させることによって得ることができる。この際、樹脂化やゲル化を防ぐために、反応温度を 60°C 以下で行うことが好ましい。具体的には、特開平6-282067号、特開平7-64285号等に記載されている方法にて合成することができる。アルコキシメチル基を有するフェノール誘導体は、対応するヒドロキシメチル基を有するフェノール誘導体とアルコールを酸触媒下で反応させることによって得ることができる。この際、樹脂化やゲル化を防ぐために、反応温度を 100°C 以下で行うことが好ましい。具

体的には、欧州特許EP632003A1等に記載されている方法にて合成することができる。このようにして合成されたヒドロキシメチル基またはアルコキシメチル基を有するフェノール誘導体は、保存時の安定性の点で好ましいが、アルコキシメチル基を有するフェノール誘導体は保存時の安定性の観点から特に好ましい。ヒドロキシメチル基またはアルコキシメチル基を合わせて2個以上有し、いずれかのベンゼン環に集中させ、あるいは振り分けて結合してなるこのようなフェノール誘導体は、単独で使用してもよく、また2種以上を組み合わせ使用してもよい。このようなフェノール誘導体は、全レジスト組成物固形分中、3～70重量%、好ましくは5～50重量%の添加量で用いられる。架橋剤としての該フェノール誘導体の添加量が3重量%未満であると残膜率が低下し、また、70重量%を越えると解像力が低下し、更にレジスト液の保存時の安定性の点で余り好ま

しくない。

【0036】本発明において、上記のフェノール誘導体に加え、例えば以下のような他の架橋剤 (i)、(i i) を併用することが好ましい。上記のフェノール誘導体に加えて併用しう他の架橋剤の比率は、モル比で 100/0~20/80、好ましくは 90/10~40/60、更に好ましくは 80/20~50/50 である。

(i) N-ヒドロキシメチル基、N-アルコキシメチル基、若しくは N-アシルオキシメチル基を有する化合物

(i i) エポキシ化合物

これらの架橋剤については以下に詳細に説明する。

(i) N-ヒドロキシメチル基、N-アルコキシメチル基、若しくは N-アシルオキシメチル基を有する化合物としては、欧州特許公開 (以下、「E P-A」と記載する) 第 0, 133, 216 号、西独特許第 3, 634, 671 号、同第 3, 711, 264 号に開示された単量体及びオリゴマー—メラミン—ホルムアルデヒド縮合物並びに尿素—ホルムアルデヒド縮合物、E P-A 第 0, 212, 482 号に開示されたアルコキシ置換化合物等に開示されたベンゾグアナミン—ホルムアルデヒド縮合物等が挙げられる。更に好ましい例としては、例えば、少なくとも 2 個の遊離 N-ヒドロキシメチル基、N-アルコキシメチル基、若しくは N-アシルオキシメチル基を有するメラミン—ホルムアルデヒド誘導体が挙げられ、中でも N-アルコキシメチル誘導体が特に好ましい。

【0037】(i i) エポキシ化合物としては、一つ以上のエポキシ基を含む、モノマー、ダイマー、オリゴマー、ポリマー状のエポキシ化合物を挙げることができる。例えば、ビスフェノール A とエピクロルヒドリンとの反応生成物、低分子量フェノール—ホルムアルデヒド樹脂とエピクロルヒドリンとの反応生成物等が挙げられる。その他、米国特許第 4, 026, 705 号公報、英国特許第 1, 539, 192 号公報に記載され、使用されているエポキシ樹脂を挙げることができる。

【0038】(4) 本発明の組成物に使用されるその他の成分

本発明のネガ型レジスト組成物には必要に応じて、更に有機塩基性化合物、染料、界面活性剤などを含有させることができる。

(4)-1 染料

好適な染料としては油性染料及び塩基性染料がある。具体的にはオイルイエロー #101、オイルイエロー #103、オイルピンク #312、オイルグリーン BG、オイルブルー BOS、オイルブルー #603、オイルブラック BY、オイルブラック BS、オイルブラック T-505 (以上オリエント化学工業株式会社製)、クリスタルバイオレット (C I 42555)、メチルバイオレット (C I 42535)、ローダミン B (C I 45170

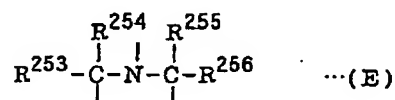
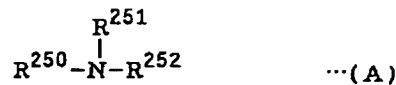
B)、マラカイトグリーン (C I 42000)、メチレンブルー (C I 52015) 等を挙げることができる。

(4)-2 有機塩基性化合物

本発明で用いることのできる好ましい有機塩基性化合物とは、フェノールよりも塩基性の強い化合物である。中でも含窒素塩基性化合物が好ましい。好ましい化学的環境として、下記式 (A) ~ (E) の構造を挙げることができる。

【0039】

10 【化 14】



【0040】ここで、 R^{250} 、 R^{251} 及び R^{252} は、同一でも異なってもよく、水素原子、炭素数 1~6 個のアルキル基、炭素数 1~6 個のアミノアルキル基、炭素数 1~6 個のヒドロキシアルキル基又は炭素数 6~20 個の置換もしくは非置換のアリール基を表し、ここで、 R^{251} と R^{252} は、互いに結合して環を形成してもよい。 R^{253} 、 R^{254} 、 R^{255} 及び R^{256} は、同一でも異なってもよく、炭素数 1~6 個のアルキル基を表す。更に好ましい化合物は、一分子中に異なる化学的環境の窒素原子を 2 個以上有する含窒素塩基性化合物であり、特に好ましくは、置換もしくは未置換のアミノ基と窒素原子を含む環構造の両方を含む化合物もしくはアルキルアミノ基を有する化合物である。

【0041】好ましい具体例としては、置換もしくは未置換のグアニジン、置換もしくは未置換のアミノピリジン、置換もしくは未置換のアミノアルキルピリジン、置換もしくは未置換のアミノピロリジン、置換もしくは未置換のインダゾール、イミダゾール、置換もしくは未置換のピラゾール、置換もしくは未置換のピラジン、置換もしくは未置換のピリミジン、置換もしくは未置換のプリン、置換もしくは未置換のイミダゾリン、置換もしくは未置換のピラゾリン、置換もしくは未置換のピペラジン、置換もしくは未置換のアミノモルフォリン、置換もしくは未置換のアミノアルキルモルフォリン等が挙げられる。好ましい置換基は、アミノ基、アミノアルキル

基、アルキルアミノ基、アミノアリール基、アリールアミノ基、アルキル基、アルコキシ基、アシル基、アシロキシ基、アリール基、アリールオキシ基、ニトロ基、水酸基、シアノ基である。

【0042】特に好ましい化合物として、グアニジン、1, 1-ジメチルグアニジン、1, 1, 3, 3-テトラメチルグアニジン、イミダゾール、2-メチルイミダゾール、4-メチルイミダゾール、N-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、4, 5-ジフェニルイミダゾール、2, 4, 5-トリフェニルイミダゾール、2-アミノピリジン、3-アミノピリジン、4-アミノピリジン、2-ジメチルアミノピリジン、4-ジメチルアミノピリジン、2-ジエチルアミノピリジン、2-(アミノメチル)ピリジン、2-アミノ-3-メチルピリジン、2-アミノ-4-メチルピリジン、2-アミノ-5-メチルピリジン、2-アミノ-6-メチルピリジン、3-アミノエチルピリジン、4-アミノエチルピリジン、3-アミノピロリジン、ピペラジン、N-(2-アミノエチル)ピペラジン、N-(2-アミノエチル)ピペリジン、4-アミノ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-ピペリジノピペリジン、2-イミノピペリジン、1-(2-アミノエチル)ピロリジン、ピラゾール、3-アミノ-5-メチルピラゾール、5-アミノ-3-メチル-1-p-トリルピラゾール、ピラジン、2-(アミノメチル)-5-メチルピラジン、ピリミジン、2, 4-ジアミノピリミジン、4, 6-ジヒドロキシピリミジン、2-ピラゾリン、3-ピラゾリン、N-アミノモルフォリン、N-(2-アミノエチル)モルフォリンなどが挙げられるがこれに限定されるものではない。これらの含窒素塩基性化合物は、単独であるいは2種以上一緒に用いられる。光酸発生剤と有機塩基性化合物の組成物中の使用割合は、(光酸発生剤)/(有機塩基性化合物)(モル比)=2.5~300であることが好ましい。該モル比が2.5未満では低感度となり、解像力が低下する場合があります、また、300を越えると露光後加熱処理までの経時でレジストパターンの太りが大きくなり、解像力も低下する場合があります。(光酸発生剤)/(有機塩基性化合物)(モル比)は、好ましくは5.0~200、更に好ましくは7.0~150である。

【0043】(4)-3 溶剤類

本発明の感光性組成物は、上記各成分を溶解する溶媒に溶かして支持体上に塗布する。ここで使用する溶媒としては、エチレンジクロライド、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、2-ヘプタノン、γ-ブチロラクトン、メチルエチルケトン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、2-メトキシエチルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテ

ルアセテート、トルエン、酢酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、ピルビン酸プロピル、N, N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、テトラヒドロフラン等が好ましく、これらの溶媒を単独あるいは混合して使用する。

【0044】(4)-4 界面活性剤類

上記溶媒に界面活性剤を加えることもできる。具体的には、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンオクチルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル等のポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル類、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックコポリマー類、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタントリオレエート、ソルビタントリステアレート等のソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレエート、ポリオキシエチレンソルビタントリステアレート等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類等のノニオン系界面活性剤、エフトップEF301, EF303, EF352(新秋田化成(株)製)、メガファックF171, F173(大日本インキ(株)製)、フロラードFC430, FC431(住友スリーエム(株)製)、アサヒガードAG710, サーフロンS-382, SC101, SC102, SC103, SC104, SC105, SC106(旭硝子(株)製)等のフッ素系界面活性剤、オルガノシロキサンポリマーKP341(信越化学工業(株)製)やアクリル酸系もしくはメタクリル酸系(共)重合ポリフローNo. 75, No. 95(共栄社油脂化学工業(株)製)等を挙げることができる。これらの界面活性剤の配合量は、本発明の組成物中の固形分100重量部当たり、通常、2重量部以下、好ましくは1重量部以下である。これらの界面活性剤は単独で添加してもよいし、また、いくつかの組み合わせで添加することもできる。

【0045】精密集積回路素子の製造などにおいてレジスト膜上へのパターン形成工程は、基板(例:シリコン/二酸化シリコン皮覆、ガラス基板、ITO基板等の透明基板等)上に、本発明のネガ型フォトレジスト組成物を塗布し、次に電子線描画装置を用いて照射を行い、加熱、現像、リンス、乾燥することにより良好なレジストパターンを形成することができる。本発明のネガ型フォトレジスト組成物の現像液としては、水酸化ナトリウ

ム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニウム水等の無機アルカリ類、エチルアミン、*n*-プロピルアミン等の第一アミン類、ジエチルアミン、ジ-*n*-ブチルアミン等の第二アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第三アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、コリン等の第四級アンモニウム塩、ピロール、ピペリジン等の環状アミン類、等のアルカリ類の水溶液を使用することができる。更に、上記アルカリ類の水溶液にイソプロピルアルコール等のアルコール類、ノニオン系等の界面活性剤を適量添加して使用することもできる。これらの現像液の中で好ましくは第四アンモニウム塩、更に好ましくは、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、コリンである。

【0046】

【実施例】以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明の内容がこれにより限定されるものではない。

1. 構成素材の合成例

(1) 光酸発生剤

1) ペンタフロロベンゼンスルホン酸テトラメチルアンモニウム塩の合成 ペンタフロロベンゼンスルホンクロリド25gを氷冷下メタノール100mlに溶解させ、これに25%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液100gをゆっくり加えた。室温で3時間攪拌するとペンタフロロベンゼンスルホン酸テトラメチルアンモニウム塩の溶液が得られた。この溶液をスルホニウム塩、ヨードニウム塩との塩交換に用いた。

【0047】2) トリフェニルスルホニウムペンタフロロベンゼンスルホネートの合成

ジフェニルスルホキシド50gをベンゼン800mlに溶解させ、これに塩化アルミニウム200gを加え、24時間還流した。反応液を氷2Lにゆっくりと注ぎ、これに濃塩酸400mlを加えて70℃で10分加熱した。この水溶液を酢酸エチル500mlで洗浄し、ろ過した後にヨウ化アンモニウム200gを水400mlに溶解したものに加えた。析出した粉体をろ取、水洗した後酢酸エチルで洗浄、乾燥するとトリフェニルスルホニウムヨージドが70g得られた。トリフェニルスルホニウムヨージド30.5gをメタノール1000mlに溶解させ、この溶液に酸化銀19.1gを加え、室温で4

時間攪拌した。溶液をろ過し、これに過剰量のペンタフロロベンゼンスルホン酸テトラメチルアンモニウム塩の溶液を加えた。反応液を濃縮し、これをジクロロメタン500mlに溶解し、この溶液を5%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液、および水で洗浄した。有機相を無水硫酸ナトリウムで乾燥後、濃縮するとトリフェニルスルホニウムペンタフロロベンゼンスルホネート(I-1)が得られた。

【0048】3) ジ(4-*t*-アミルフェニル)ヨードニウムペンタフロロベンゼンスルホネートの合成 *t*-アミルベンゼン60g、ヨウ素酸カリウム39.5g、無水酢酸81g、ジクロロメタン170mlを混合し、これに氷冷下濃硫酸66.8gをゆっくり滴下した。氷冷下2時間攪拌した後、室温で10時間攪拌した。反応液に氷冷下、水500mlを加え、これをジクロロメタンで抽出、有機相を炭酸水素ナトリウム、水で洗浄した後濃縮するとジ(4-*t*-アミルフェニル)ヨードニウム硫酸塩が得られた。この硫酸塩を、過剰量のペンタフロロベンゼンスルホン酸テトラメチルアンモニウム塩の溶液に加えた。この溶液に水500mlを加え、これをジクロロメタンで抽出、有機相を5%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液、および水で洗浄した後濃縮するとジ(4-*t*-アミルフェニル)ヨードニウムペンタフロロベンゼンスルホネート(III-1)が得られた。その他の化合物についても上記と同様の方法を用いて合成できる。

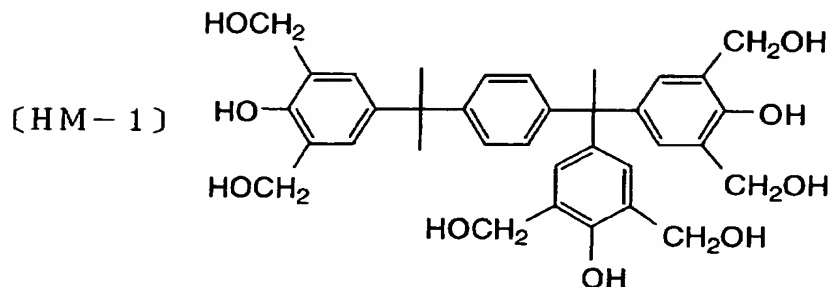
【0049】(2) 架橋剤

架橋剤[HM-1]の合成

1-[α -メチル- α -(4-ヒドロキシフェニル)エチル]-4-[α , α -ビス(4-ヒドロキシフェニル)エチル]ベンゼン20g(本州化学工業(株)製Trisp-PA)を10%水酸化カリウム水溶液に加え、攪拌、溶解した。次にこの溶液を攪拌しながら、37%ホルマリン水溶液60mlを室温下で1時間かけて徐々に加えた。さらに室温下で6時間攪拌した後、希硫酸水溶液に投入した。析出物をろ過し、十分水洗した後、メタノール30mlより再結晶することにより、下記構造のヒドロキシメチル基を有するフェノール誘導体[HM-1]の白色粉末20gを得た。純度は92%であった(液体クロマトグラフィー法)。

【0050】

【化15】



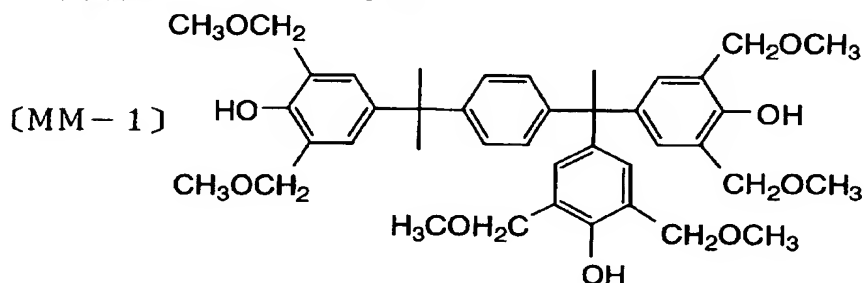
【0051】架橋剤〔MM-1〕の合成

上記合成例で得られたヒドロキシメチル基を有するフェノール誘導体〔HM-1〕20gを1リットルのメタノールに加え、加熱攪拌し、溶解した。次に、この溶液に濃硫酸1mlを加え、12時間加熱還流した。反応終了後、反応液を冷却し、炭酸カリウム2gを加えた。この混合物を十分濃縮した後、酢酸エチル300mlを加*

10*えた。この溶液を水洗した後、濃縮乾固させることにより、下記構造のメトキシメチル基を有するフェノール誘導体〔MM-1〕の白色固体22gを得た。純度は90%であった(液体クロマトグラフィー法)。

【0052】

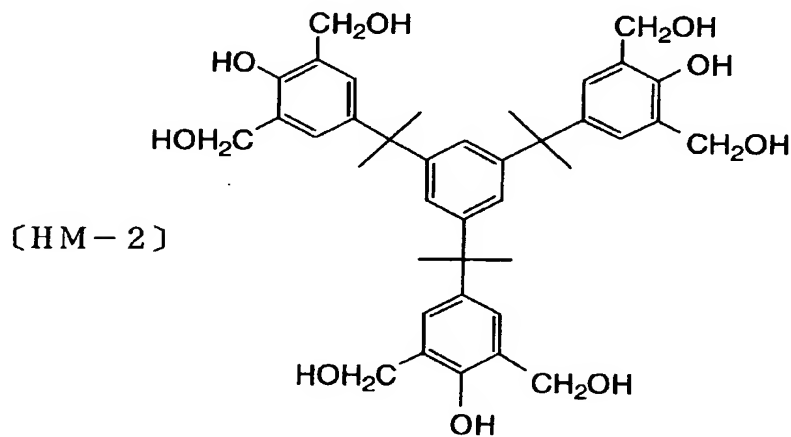
【化16】



【0053】さらに、同様に以下に示すフェノール誘導体を合成した。

※【0054】

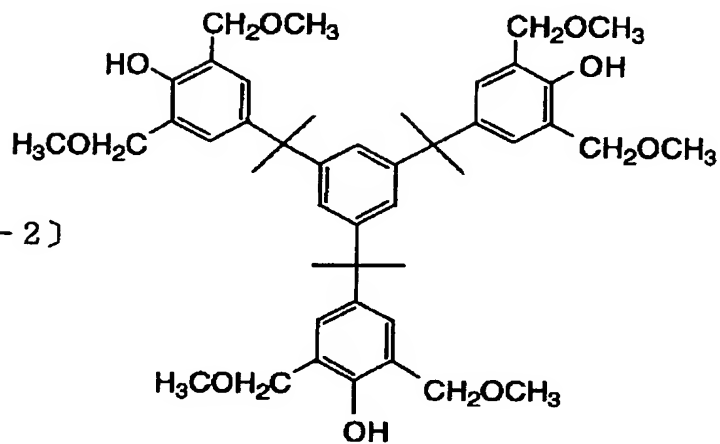
※【化17】



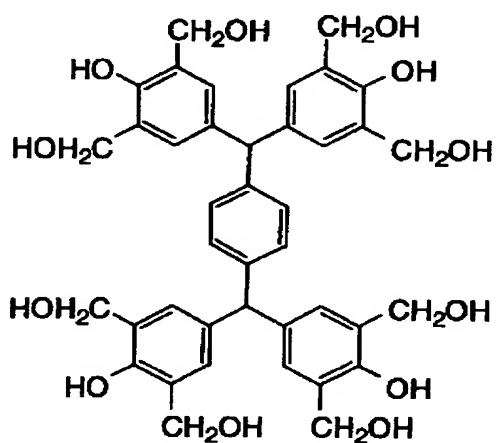
【0055】

【化18】

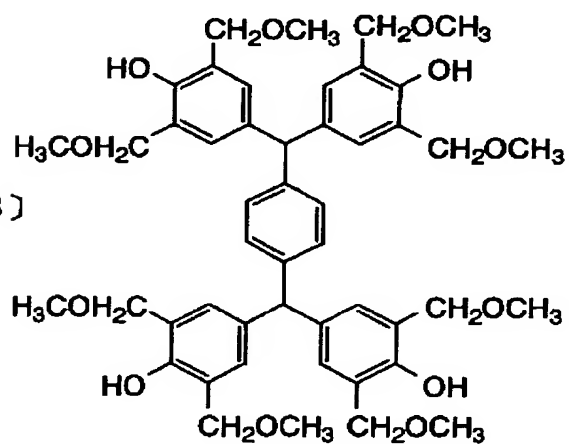
〔MM-2〕

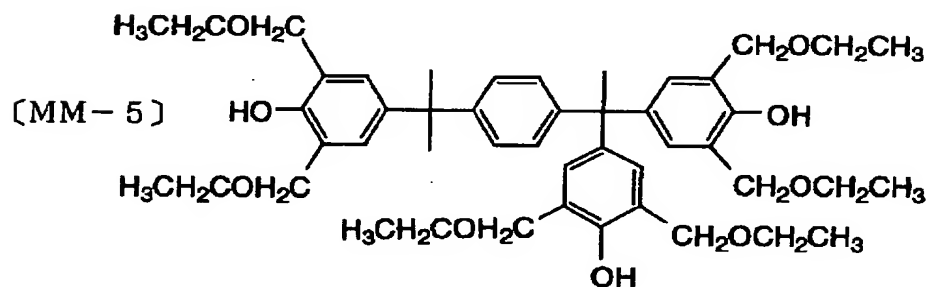
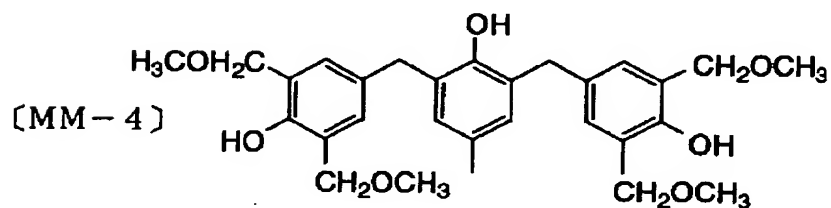
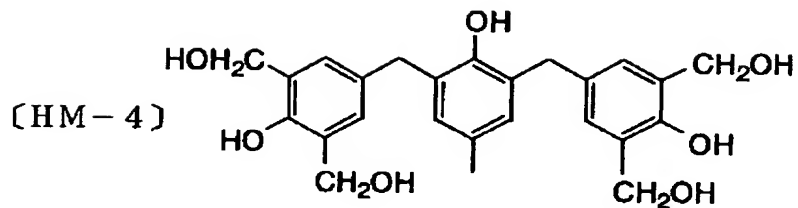


〔HM-3〕



〔MM-3〕





【0057】2. 実施例〔実施例、比較例〕

(1) レジストの塗設

上記の合成例から選んだ本発明を構成する化合物と比較用化合物を用いて、下記表1に示す組成のフォトレジスト組成物の溶液を調整した。各試料溶液を0.1 μmの 30 フィルターで濾過したのち、スピナーを用いて

て、シリコンウェハー上に塗布し、110℃、90秒間真空吸着型のホットプレートで乾燥して、膜厚0.5 μmのレジスト膜を得た。

【0058】

【表1】

	樹脂(g)	酸発生剤(g)	架橋剤(g)	溶剤(g)
実施例 1	P-1 (1.05)	I-1(0.07)	MM-1(0.28)	プロピレングリコール モノメチルエーテル アセテート(8.6)
2	P-2 (1.05)	I-7(0.07)	MM-2(0.28)	〃
3	P-1 (1.05)	I-9(0.07)	MM-3(0.28)	〃
4	P-1 (1.05)	II-1(0.07)	MM-4(0.28)	〃
5	P-2 (1.05)	II-3(0.07)	MM-5(0.28)	〃
6	P-1 (1.05)	III-1(0.07)	MM-1(0.28)	〃
7	P-1 (1.05)	III-4(0.07)	MM-2(0.28)	〃
8	P-1 (1.05)	II-1(0.07)	MM-1(0.28)	〃
9	P-2 (1.05)	PAG-1(0.07)	MM-4(0.28)	〃
比較例 1	P-1 (1.05)	PAG-2(0.07)	CL-1(0.28)	〃
2	P-2 (1.05)	PAG-3(0.07)	CL-2(0.28)	〃
3	P-1 (1.05)	PAG-4(0.07)	CL-1(0.28)	〃
4	P-2 (1.05)	PAG-5(0.07)	CL-2(0.28)	〃

【0059】表1において使用した略号は下記の内容を示す。

<樹脂>

P-1: ポリ(p-ヒドロキシスチレン)

Mw 10,000 Mw/Mn = 1.4

P-2: ノボラック樹脂・

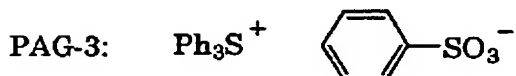
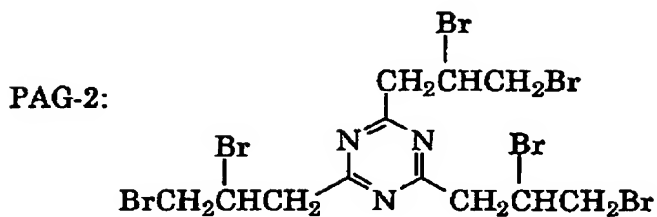
m-クレゾール/p-クレゾール = 45/55 (モル比)

Mw 6,500

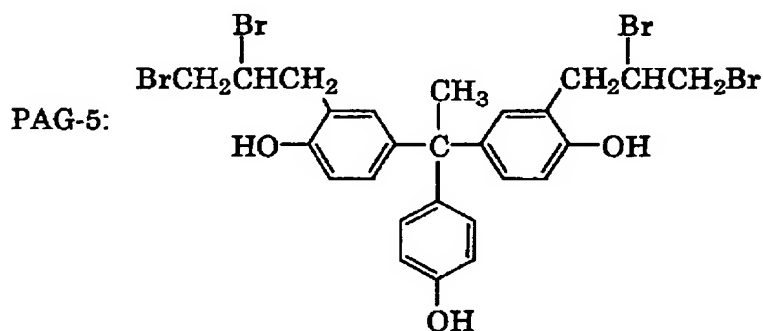
【0060】

【化20】

〈光酸発生剤〉



PAG-4: テトラブロモビスフェノールA

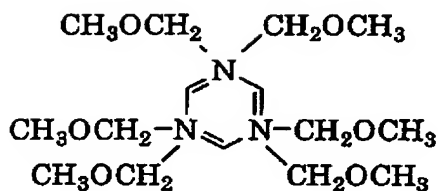


【0061】

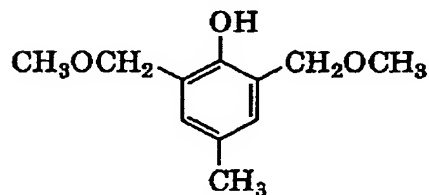
【化21】

〈架橋剤〉

CL-1:



CL-2:



【0062】 (2) レジストパターンの作成

- 30 このレジスト膜に電子線描画装置（加速電圧50KeV）を用いて照射を行った。照射後にそれぞれ110℃の真空吸着型ホットプレートで60秒間加熱を行い、2.38%テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド（TMAH）水溶液で60秒間浸漬し、30秒間水でリンスして乾燥した。得られたパターンの断面形状を走査型電子顕微鏡により観察した。また、感度は、0.20μmライン（ライン：スペース＝1：1）を解像する時の照射エネルギーを感度とし、その照射量における限界解像力（ラインとスペースが分離解像）を解像力とした。0.20μmライン（ライン：スペース＝1：1）が解像しないものについては限界の解像力を解像力とし、その時の照射エネルギーを感度とした。性能評価結果を表2に示した。

【0063】

【表2】

	感度($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	解像力(μm)	プロファイル
実施例 1	11	0.10	矩形
2	15	0.12	矩形
3	12	0.10	矩形
4	13	0.14	矩形
5	17	0.15	矩形
6	8	0.09	矩形
7	12	0.12	矩形
8	10	0.11	矩形
9	20	0.18	矩形
比較例 1	40	0.25	逆テーパー
2	33	0.23	逆テーパー
3	45	0.28	逆テーパー
4	50	0.27	逆テーパー

【0064】〔評価結果の説明〕表2の結果は、本発明の架橋剤と一般式(I)～(III)以外の酸発生剤を用いたレジスト組成物〔実施例9〕が本発明以外の架橋剤を用いた組成物〔比較例1～4〕よりも高感度、高解像力で且つ矩形なプロファイルを示し、優れた性能を有することを示している。これらの効果は本発明の架橋剤を有するネガ型レジスト組成物が特に電子線及びX線照射条件下で発揮するものであり、今までに全く知られていない効果である。本発明の架橋剤に更に本発明の一般式(I)～(II I)で表される酸発生剤を含む組成物〔実施例1～8〕で

20

は更に一段と優れた感度、解像力及びプロファイルを示す。これらにより本発明の酸発生剤及び架橋剤の両方を含む組成物が特に電子線照射に好適であり、極めて優れた性能を示すことが明らかである。

【0065】

【発明の効果】本発明の電子線及びX線用化学増幅系ネガ型レジスト組成物により感度、解像力に優れ、しかも矩形なプロファイルを有するネガ型感光性組成物を提供できる。